

DERWENT-ACC-NO: 1991-063373

DERWENT-WEEK: 199109

BEST AVAILABLE COPY

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Nitrogen oxide gas detection element
- contains metal
oxide, with oxygen defect, e.g.
titanium oxide, complex
oxide of titanium and other metal,
oxide with perovskite
structure

PATENT-ASSIGNEE: TOKUYAMA SODA KK[TOKU]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0148423 (June 13, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 03013854 A		January 22, 1991	N/A
000	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 03013854A		N/A	
1989JP-0148423		June 13, 1989	

INT-CL (IPC): G01N027/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03013854A

BASIC-ABSTRACT:

NOx gas detection element comprises at least one kind of metal oxide having oxygen defect, selected from (a) TiO₂, (b) complex oxide of titanium and metal solid-solubilisable with TiO₂ and (c) complex oxide of titanium and metal capable of forming perovskite structure type oxide with titanium.

The NOx gas detection element pref. has a layer contg. oxidn. catalyst at least on the surface.

USE/ADVANTAGE - The element is used for detecting concn. of NOx gas in mixed gases, esp. effective for detecting high concn. NOx gas in exhaust gas of e.g., internal combustion engine. The element exhibits high and equal sensitivity to both NO and NO2 and a sufficiently high sensitivity even to high concn. NOx gas without being affected miscellaneous gases. The NOx concn. in mixed gas contg. NOx is accurately determined in a wide concn. range.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1,2/2

TITLE-TERMS: NITROGEN OXIDE GAS DETECT ELEMENT CONTAIN
METAL OXIDE OXYGEN
DEFECT TITANIUM OXIDE COMPLEX OXIDE TITANIUM
METAL OXIDE PEROVSKITE
STRUCTURE

DERWENT-CLASS: E36 J04 S03

CPI-CODES: E11-Q03; E31-H05; E35-J; E35-K04; J04-C04;
N02-E; N02-F;

EPI-CODES: S03-E02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

C107 C108 C307 C520 C730 C800 C801 C802 C803 C804

C807 M411 M750 M903 M904 M910 N102

Specfic Compounds

01784A

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A220 A238 A313 A382 A422 A541 A673 A940 A980 C108

C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781

M903 M904 N102 P832 Q505 R038

Specfic Compounds

01966D

Markush Compounds

199109-D5701-D 199109-D5702-D

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1784U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-027072

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1991-048895

⑫ 公開特許公報(A) 平3-13854

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)1月22日

G 01 N 27/12

C

9014-2G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 NO_xガス検知素子

⑮ 特 願 平1-148423

⑯ 出 願 平1(1989)6月13日

⑰ 発 明 者 佐 竹 和 子 神奈川県横浜市旭区今宿東町971-2

⑱ 発 明 者 小 林 愛 神奈川県鎌倉市岡本1188-4 大船植木住宅2-504

⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

NO_xガス検知素子

2. 特許請求の範囲

1) 非化学量論性パラメーター(δ)が0.01<δ<0.5の酸素欠陥を有する、

(a) TiO₂、

(b) TiO₂と固溶する金属とチタンとの複合酸化物、及び

(c) チタンとプロブスカイト型構造の酸化物を形成する金属とチタンとの複合酸化物

よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物よりなるNO_xガス検知素子。

2) 少なくとも表面に酸化触媒を含有する層を有する請求項第1項記載のNO_xガス検知素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、混合気体中に含まれるNO_xガスの濃度を検出するためのNO_xガス検知素子に関し、特に内燃機関等の排ガスに含まれるような高濃度

のNO_xガスの検出に有効なNO_xガス検知素子に関するものである。

〔従来の技術及び問題点〕

従来、使用されているNO_x濃度測定には、化学発光法、赤外線吸収法、電気分解法等が用いられていたが、これらの方法の実施には大型の装置を要するため高価であり、また、メンテナンスが困難であるといった問題があった。

これらの問題を解決

以下余白

するため、 SnO_2 や $\text{AgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ 等の金属酸化物半導体やフタロシアニン錯体等の有機半導体を NO_x ガス検知素子として用いた小型でメンテナンスフリーの NO_x ガス検知器が多く、研究者により検討されてきた。

かかる NO_x ガス検知器は、 NO_x ガス検知素子に一对の電極を接続し、該 NO_x ガス検知素子が NO_x を吸着したときに起こる抵抗の変化を測定して NO_x 量を測定するものである。

しかしながら、上記した従来の NO_x ガス検知器は、 NO_x ガス検知素子の特性に起因して次のような問題点を有していた。

- (1) NO に対する感度が小さいため、内燃機関等の排ガスのように、含まれる NO_x 中の 90% 以上を NO が占めるものに対しては、その NO_x 濃度を正確に測定することが困難である。
- (2) 定量可能な NO_x ガス濃度の上限が数百 ppm と低いため、内燃機関等の排ガスのように、 NO_x 濃度が数千 ppm にも達する場合には使用できない。

本発明は、非化学量論性パラメーター (δ) が $0.01 < \delta < 0.5$ の酸素欠陥を有する、

(a) TiO_2 、

(b) TiO_2 と固溶する金属とチタンとの複合酸化物、及び

(c) チタンとペロブスカイト型構造の酸化物を形成する金属とチタンとの複合酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物 (以下、含チタン酸化物ともいう) よりなる NO_x ガス検知素子である。

尚、本発明において、非化学量論性パラメーター (δ) の値は、ESCA (X 線光電子分光装置) を用い、

- (3) NO_x ガス以外の O_2 、 CO 、^{炭化水素} (HC) 等のガスにも比較的高い感度があるため、 NO_x ガスとこれらのガスとが夾雑する場合には、 NO_x 濃度を正確に測定することが困難である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は上記の様な問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の酸素欠陥を有するチタン原子を含有する^{金属}酸化物を NO_x ガス検知素子として使用することにより、 NO と NO_2 に対して同等で且つ高い感度を示し、また、測定可能な NO_x ガス濃度の上限が高く、しかも NO_x 以外の夾雑ガスに対する感度が極めて低く、該夾雑ガスの影響が少ないという優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

以下余白

明細書の浄書(内容に変更なし)

真空度 10^{-4} パスカル、X 線の出力 10 kV、25 mA の条件下で、Ar スパッターを 1 kV、25 mA で 30 秒行った後の測定値を示す。

本発明の NO_x ガス検知素子は、非化学量論性パラメーター (δ) が $0.01 < \delta < 0.5$ 、好ましくは、 $0.04 \sim 0.2$ の酸素欠陥を有する。(a) TiO_2 、(b) TiO_2 と固溶する金属とチタンとの複合酸化物及び(c) チタンとペロブスカイト型構造の酸化物を形成する金属とチタンとの複合酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物により構成することが NO_x に対して選択的に高い感度を発揮させるために必要である。即ち、本発明において、含チタン酸化物の非化学量論性パラメーター (δ) が上記の範囲より小さい場合は、酸素に対する感度が高くなり、 NO_x に対する感度は著しく低下する。また、非化学量論性パラメーター (δ) が上記範囲より大きい場合は、全てのガスに対する感度が低下する。

かかる含チタン酸化物として代表的なものを例示すれば、(a) のチタニアとして、 $\text{TiO}_{2-\delta}$ が、ま

明細書の浄書(内容に変更なし)

た(b)の複合酸化物として一般式 $A_xTi_{1-x}O_{2-f}$ (ただし、AはAl、Nb、Ta、Sb、As、Ga、In、Sc、Mg及びYよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を示し、 $0 < x < 1$ である)で示される酸化物が、更に(c)の複合酸化物として一般式 $BTiO_{2-f}$ (ただし、BはPb、Ca、Sr、Cd、Zn、Ln及びBaよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示す)で示される酸化物が挙げられる。

上記の一般式 $A_xTi_{1-x}O_{2-f}$ で示される含チタン酸化物を具体的に例示すれば、 $Al_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $Nb_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $Ta_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $Sb_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $As_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $Ga_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $In_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $Sc_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $Y_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $Mg_xTi_{1-x}O_{2-f}$ 、 $Al_{x1}Nb_{x2}Ti_{(1-x1-x2)}O_{2-f}$ 、 $Lu_{x1}Sb_{x2}Ti_{(1-x1-x2)}O_{2-f}$ 、 $Ga_{x1}As_{x2}Ti_{(1-x1-x2)}O_{2-f}$ 、 $Y_{x1}Nb_{x2}Ti_{(1-x1-x2)}O_{2-f}$ 、等が挙げられる。尚、上記式において、xは、 $0 < x < 1$ 、好ましくは $0 < x \leq 0.5$ であり、 $x1$ 、 $x2$ は、 $0 < (x1+x2) < 1$ 、好ましくは $0 < (x1+x2) \leq 0.5$ である。

また、一般式 $BTiO_{2-f}$ で示される含チタン酸

明細書の浄書(内容に変更なし)

化物はペロブスカイト型の構造をとる酸化物であり、その具体的なものを例示すれば、 $CaTiO_{3-f}$ 、 $SrTiO_{3-f}$ 、 $BaTiO_{3-f}$ 、 $PbTiO_{3-f}$ 、 $CdTiO_{3-f}$ 、 $ZnTiO_{3-f}$ 、 $LaTiO_{3-f}$ 、 $BaTiO_{3-f}$ 、 $NdTiO_{3-f}$ 、 $Sr_{1-y}Ba_yTiO_{3-f}$ 、 $Ba_{1-y}La_yTiO_{3-f}$ 、 $Ca_ySr_{1-y}TiO_{3-f}$ 等が挙げられる。

尚、上記式において、yは、 $0 < y < 1$ 、これらの含チタン酸化物は、単独で、或いは他の含チタン酸化物と混合して NO_x ガス検知素子を構成する。

本発明の NO_x ガス検知素子である含チタン酸化物は、前記した化学式で示されるが、 NO_x との反応性を高めるため、その使用に際しては一般に、 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 600^\circ\text{C}$ に加熱することが好ましい。

本発明の NO_x ガス検知素子の形状は特に制限されず、該 NO_x ガス検知素子を用いて形成される NO_x ガス検知器の構造に応じて適宜決定すればよい。例えば、チップ状、膜状等が一般式である。

かかる形状を有する含チタン酸化物の製法は特に制限されないが、代表的な製法として、焼結法、スパッタリング法、蒸着法、熱分解法等による方法が挙げられる。上記方法のうち、焼結法はチップ状、膜状の含チタン酸化物の成形に、また、スパッタリング法、蒸着法、熱分解法は膜状の含チ

以下余白

タン酸化物の成形に好適である。具体的な製造方法を以下に例示する。まず、焼結法による製造方法としては、含チタン酸化物粉体を所定の形状を有するキャピティー内に充填し、圧縮成形した後、或いは圧縮成形すると同時に加熱して焼結する方法が好適である。該圧縮成形における圧力は、 $200 \text{ kg/cm}^2 \sim 1 \text{ t/cm}^2$ 、一般的には $300 \sim 700 \text{ kg/cm}^2$ が適当である。また、焼結温度及び焼結雰囲気は非化学量論性パラメーター(d)を決めるものであり、特に重要である。非還元性雰囲気 (N_2 , Ar等)において、焼結温度(T)は $900^\circ\text{C} < T < \text{融点}$ の範囲の温度を採用すればよい。また、 CO 、 H_2 等の還元性ガスの雰囲気を用いる場合には適した焼結温度は、ガスの種類及び濃度によって変化するが、例えば CO_5 多を含む N_2 中においては、 $700^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$ が望ましく、 H_2 5 多を含む N_2 中においては $600^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$ が望ましい。またもちろん上記焼結条件の組合わせ、例えば非還元性雰囲気中での焼結ののち還元性雰囲気中で処理する等の方法を用いてもよい。

また、焼結法の他の方法としては、含チタン酸化物粉体を分散媒と混合してペースト状とし、これをスクリーン印刷により絶縁性基板上に膜状に印刷した後、前記した焼結温度で焼結する方法が挙げられる。

上記した焼結方法において、出発原料の含メタン酸化物に代えてチタンを含む水酸化物、アルコキサイド等の化合物を用い、該化合物を酸化すると共に焼結を行ってもよい。

また、スパッタリング法としては、例えば金属チタンをターゲット材料とし、酸素の存在下でアルミナ等の絶縁性基板上にスパッタリングを行って薄膜を形成せしめ、次いで、空気中で該薄膜を500～800℃で焼成してTiO₂の薄膜を得る方法が挙げられる。

更に、蒸着法としては、例えば、金属チタンを酸素圧0.5～3 Torrの下で蒸発させ、この蒸気をアルミナ等の絶縁性基板上に蒸着させてTiO₂薄膜を形成させる方法が挙げられる。

更にまた、熱分解法としては、目的とする含チ

タン酸化物を構成する金属のアルコキサイド等の有機金属化合物の溶液をアルミナ等の基板に塗布した後、空気中等の非還元性雰囲気あるいは還元性雰囲気で500℃～融点以下の温度で熱分解することによりTiO₂薄膜を形成させる方法が挙げられる。

以上、スパッタリング法、蒸着法、熱分解法等によるTiO₂の薄膜の製造方法を示したが、他の含チタン酸化物の薄膜も上記方法に準じて製造することが可能である。

以下余白

明細書の浄書(内容に変更なし)

上記した本発明のNO_xガス検知素子は、夾雑ガスに対する感度が極めて低いものであるが、測定されるNO_xガス中の該夾雑ガスの濃度が1000ppm以上と極端に大きい場合、その測定値がある程度低下するという現象を生じる。

本発明者等は、かかる場合においても、より正確にNO_xガス濃度の測定を行うべく研究を重ねた。その結果、前記した含チタン酸化物よりなる素子の少なくとも表面に酸化触媒を含有する層を存在させることによって、低濃度から高濃度の夾雑ガスの存在下においても、常に正確にNO_xガス濃度の測定を行い得ることを見出した。

即ち、本発明は、非化学量論性パラメーター(δ)が $0.01 < \delta < 0.5$ の酸素欠陥を有する、(a)TiO₂、(b)TiO₂と固溶する金属とチタンとの複合酸化物、及び(c)チタンとペロブスカイト型構造の酸化物を形成する金属とチタンとの複合酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物よりなり、少なくとも表面に酸化触媒を含有する層を有するNO_xガス検知素子をも提供する。

明細書の浄書(内容に変更なし)

本発明において、酸化触媒は、NO_xガス検知素子の使用温度下で酸化触媒としての性能を発揮し得るのであれば、特に制限されない。例えば、Pt、Ph、Pd等の貴金属系酸化触媒、Ni、Fe等の金属系酸化触媒、LaCO₃、LaNiO₃、LaSrO₃、Co_{0.7}O₃等の金属酸化物系酸化触媒などが代表的である。そのうち、特に貴金属系酸化触媒が好適である。

上記酸化触媒は、前記した含チタン酸化物よりなる素子の少なくとも表面に該酸化触媒を含む層として存在していればよい。即ち、酸化触媒を含有する層を含チタン酸化物よりなる素子の少なくとも表面に存在させる態様としては、①酸化触媒を該素子の全体に分散して存在させる態様、②酸化触媒を該素子の表層部を含んで部分的に分散して存在させる態様、③酸化触媒を含む層を該素子の表面に設ける態様等が挙げられる。このうち、①及び②の態様が特に好適である。上記③の態様において、酸化触媒を含む層は、酸化触媒を担持した担体粒子によって形成してもよいし、場合に

明細書の浄書(内容に変更なし)

よって酸化触媒単独で形成してもよい。

上記①及び②の態様は、前記した貴金属系酸化触媒及び金属系酸化触媒に対して好適である。この場合、含チタン酸化物の含酸化触媒マトリックス中における貴金属系酸化触媒の濃度は10～1000ppm、好ましくは、100～600ppmが、また、金属系酸化触媒の濃度は0.1～5重量%、好ましくは、0.5～3重量%が一般的である。また、③の態様は、全ての酸化触媒に対して適用することが可能である。特に、貴金属酸化触媒及び金属系酸化触媒は、担体粒子に担持させて層を形成する方法が好適であり、この場合の担体粒子表面の酸化触媒の濃度は、前記した含酸化触媒マトリックス中における濃度が好適である。また、金属酸化物系金属触媒は、該触媒単独で層を形成することが好ましい。上記しか②及び③の態様において、酸化触媒を含有する層の厚みは、一般に1μm以上とすることが好ましい。

本発明において、含チタン酸化物よりなる素子に酸化触媒を含有する層を形成させる方法は特に

明細書の浄書(内容に変更なし)

制限されない。例えば、前記①の態様にあつては、焼結法、熱分解法等により含チタン酸化物を製造する際、原料中に酸化触媒或いは、焼結時、熱分解時の加熱により酸化触媒を生成する化合物を配合しておく方法が好適である。また、②の態様にあつては、含チタン酸化物に、加熱により酸化触媒を生成する化合物の溶液を含浸後、加熱する方法が好適である。かかる加熱により酸化触媒を生成する化合物としては、前記した貴金属又は金属の塩化物、硝酸塩、有機酸塩等の可溶性塩が挙げられる。更に、③の態様にあつては、スパッタリング法、蒸着法、焼結法、熱分解法等の方法で酸化触媒を含チタン酸化物よりなる素子の表面に付着させる方法、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 $MgO \cdot Al_2O_3$ 、 SiO_2 等の担体粒子に酸化触媒を担持させた後、該粒子を焼結等の手段によって含チタン酸化物よりなる素子の表面に付着させる方法が挙げられる。

以下余白

本発明において、含チタン酸化物よりなる NO_x ガス検知素子を用いた NO_x ガス検知器は、公知の構造が特に制限なく採用される。

第1図は角形チップの NO_x ガス検知素子を用いた NO_x ガス検知器の代表的な態様を示す斜視図である。即ち、上記 NO_x ガス検知器は、絶縁性基板3よりなる支持台に NO_x ガス検知素子1を少なくとも1部が露出した状態で設け、該 NO_x ガス検知素子1には間隔をあけて1対の電極2が接続され、且つ NO_x ガス検知素子1の近傍に位置するように、ヒーター4(ヒーター用電極は図示せず)を設けた構造を有する。上記の NO_x ガス検知器において、絶縁性基板3は NO_x ガス検知素子1、ヒーター4、電極2を支持するためのものであり、絶縁性を有し、ヒーター4の加熱温度に対して耐熱性を有する材質が特に制限なく使用される。かかる材質としては、アルミナ、 $MgO \cdot Al_2O_3$ 、 AlN 等が好適である。また、ヒーター4は NO_x ガス検知素子1を加熱して NO_x との反応性を高めるためのものである。上記のヒーター4は NO_x ガス検知素子1の近傍に

設け、絶縁性基板3を介して該 NO_x ガス検知素子1を加熱できるように設けることが好ましい。具体的には、第1図に示すように NO_x ガス検知素子1の近傍の絶縁性基板内に埋設する態様、或いは該 NO_x ガス検知素子1の露出面以外の面に貼付する態様が好ましい。また、ヒーター4の材質としては、通電により所期の温度に昇温可能なものであれば特に制限されない。好適な材質を例示すれば、白金、タングステン、酸化ルテニウム、炭化ケイ素等が挙げられる。

第2図は NO_x ガス検知器を組み込んだ NO_x ガス測定装置の代表的な回路図を示すものである。即ち、 NO_x ガス検知器5は電極を介して回路用電源6及び電圧計7と直列に接続される。また、負荷抵抗8が電圧計7と並列に接続される。一方、ヒーター4はヒーター用電源9に接続される。

上記 NO_x ガス測定装置により、 NO_x ガス濃度の測定は、ヒーター4を作動させ、 NO_x ガス検知素子1を所定温度、例えば400～600℃に加熱した状態で該 NO_x ガス検知素子1を被測定ガス中

に置き、その時の電圧を電圧計7で測定する。

即ち、回路用電源6の電圧 V_c と負荷抵抗8の抵抗 R_L 、電圧計7で測定される出力電圧 V_{out} と NO_x 検知素子の抵抗 R_s との間には以下の関係があり、 V_{out} を測定する事により下記の(1)式より容易に R_s を算出する事が出来る。

$$R_s = R_L(V_c - V_{out}) / V_{out} \quad (1)$$

本発明の NO_x ガス検知素子は素子温度が一定の時、雰囲気中の NO_x 濃度に応じて決まった抵抗を示す。従って、上記 R_s より、これに対する NO_x ガス濃度を予め作成した検出線より求めることにより、被測定ガス中の NO_x ガス濃度を知ることができる。

〔効果〕

本発明の NO_x ガス検出素子は、

- (1) NO 及び NO_2 に対する感度が共に高く、且つ同等であり、
- (2) 高濃度の NO_x ガスに対しても充分な感度を有し、
- (3) 夾雑ガスの影響をほとんど受けない

を含む雰囲気中での抵抗 R_1 と O_2 5%及び NO_x 1000ppmを含む雰囲気での抵抗 R_2 との比 $\log(R_2/R_1)$ で表わした。

(2) O_2 感度； NO_x 1000ppm及び O_2 1%を含む雰囲気中での抵抗 R_1 と NO_x 1000ppm及び O_2 10%を含む雰囲気中での抵抗 R_2 との比 $\log(R_2/R_1)$ で表わした。

(3) CO 感度； O_2 5%、 NO_x 1000ppm及び CO 10ppmを含む雰囲気中での抵抗 R_1 と O_2 5%、 NO_x 1000ppm及び CO 1000ppmを含む雰囲気中での抵抗 R_2 との比 $\log(R_2/R_1)$ で表わした。

上記 $\log(R_2/R_1)$ で表わされる値は、大きい程そのガスに対する感度が高いと言える。

実施例1

$TiCl_4$ 水溶液に硫酸アンモニウム水溶液、アンモニアを加え、生成した沈殿をろ過、洗浄後、空気中で900℃にて1時間焼成した。得られた焼成粉体をキャピティ内に入れ、その両端にPt電極を埋設した後、圧縮成形し、第1図に示す形状のチップ状とした。次いで、このチップ状成形体

等の特徴を有する。

従って、 NO_x を含む混合ガス中の NO_x 濃度を広範囲に亘って正確に測定することが可能である。

本発明の NO_x ガス検知素子は、一般の混合ガス中の NO_x 濃度を検知する事も出来るが、さらに高濃度の NO_x ガスに対する感度が充分大きく、しかも夾雑ガスの影響を受けないという特性を有しているため、特に内燃機関等の煙道に素子を直接設置し、素子の抵抗変化を追跡して終始 NO_x 濃度を監視する用途に適している。さらには、素子の抵抗変化を追跡し、異常時には内燃機関等の運転条件を変えるフィードバックシステムにまで発展させる事も出来る。

〔実施例〕

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例において、 NO 、 NO_2 、 O_2 及び CO 感度はそれぞれ下記の方法により求めた。

- (1) NO 、 NO_2 感度； O_2 5%及び NO_x 1000ppm

を空气中、1200℃で4時間焼成して $TiO_{2-\delta}$ の焼結体を得た。得られた焼結体の $TiO_{2-\delta}$ の δ の値は0.05であった。

上記 $TiO_{2-\delta}$ のチップを用いて第1図に示す構造の NO_x ガス検知器を構成した。尚、この NO_x ガス検知器において、絶縁性基板は Al_2O_3 、ヒーターは白金を使用した。

このようにして得られた NO_x ガス検知器を用いて、各種ガスに対する感度を測定した。測定はヒーターにより NO_x ガス検知素子を500℃に加熱した状態で所定のガス中に置いて行った。

結果を第1表に示す。

実施例2～16

一般式 $A_xTi_{1-x}O_2$ （ただしAはAl、V、Nb、Ta、Sb、As、Ga、In、Sc、及びYよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を示し、 $0 < x < 1$ である）よりなる含チタン酸化物の製造は、Aの酸化物と TiO_2 とを所定のモル比で混合し、空气中で1000℃にて1時間焼成することにより行った。また、 $BTiO_3$ （BはMg、Ca、Sr、

Ba, Pb, Cd, Ni, Cr, Co, Mn, Zn, Fe 及び Ln よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を示す)よりなる含チタン酸化物の製造は、Bの炭酸塩とTiO₂とを所定のモル比で混合し、空気中で1200℃にて1時間焼成することにより行った。得られた酸化物及びこれらの混合物を実施例1と同様の方法でチップ状に成形した後、空気中で1200℃にて4時間焼成して第1表に示すチップ状焼結体を得た。得られたチップ状焼結体の非化学量論性パラメーターを第1表に示す。また、このチップ状焼結体について実施例1と同様にしてNO_x感度、O₂感度、CO感度を測定した。結果を第1表に示す。

これらの結果より、本発明にかかるNO_xガス検知素子は、高濃度のNO_xに対し、高感度であり、しかも、夾雑物の影響をうけないことがわかる。

比較例1

SnO₂粉末を実施例1と同様にしてチップ状に成形し、空気中で1200℃にて4時間焼成し、第1表に示す非化学量論性パラメーター(δ)を有する

チップ状焼結体を得た。得られたチップ状焼結体について、実施例1と同様にして各種ガスに対する感度を測定した。結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1において、チップ状成形体の焼成温度を1200℃から150℃とし、焼成時間を4時間から11時間に変えた以外は同様にしてチップ状焼結体を得た。この場合の非化学量論性パラメーター(δ)の値は0.008であった。このチップ状焼結体をNO_xガス検知素子として用い、実施例1と同様にして各種ガスに対する感度を測定した。結果を第1表に示す。

比較例3

比較例2において、チップ状成形体の焼成条件をCO₂5%含有N₂中で1000℃で4時間焼成した以外は同様にしてチップ状焼結体を得た。得られたチップ状焼結体を非化学量論性パラメーター(δ)は0.55であった。これをNO_xガス検知素子として用いて各種ガスの感度を測定した。結果を第1表に示す。

第1表

	NO _x ガス検知素子		各種ガスに対する感度			
	酸化物の種類	(δ)	NO感度	NO ₂ 感度	O ₂ 感度	CO感度
実施例1	TiO ₂	0.05	0.67	0.61	0.03	0.03
2	V _{0.01} Ti _{0.99} O ₂	0.08	0.68	0.60	0.08	0.05
3	Al _{0.01} Ti _{0.99} O ₂	0.07	0.70	0.61	0.05	0.04
4	Sb _{0.01} Ti _{0.99} O ₂	0.09	0.65	0.60	0.07	0.04
5	Al _{0.01} V _{0.01} Ti _{0.98} O ₂	0.10	0.68	0.61	0.07	0.04
6	Se _{0.01} V _{0.01} Ti _{0.98} O ₂	0.11	0.67	0.61	0.06	0.03
7	CaTiO ₃	0.09	0.65	0.57	0.01	0.01
8	SrTiO ₃	0.08	0.71	0.63	0.02	0.01
9	BaTiO ₃	0.10	0.71	0.62	0.08	0.03
10	PbTiO ₃	0.06	0.67	0.60	0.03	0.03
11	CdTiO ₃	0.05	0.66	0.59	0.03	0.04
12	LaTiO ₃	0.08	0.68	0.62	0.05	0.04
13	Ca _{0.1} Sr _{0.9} TiO ₃	0.09	0.69	0.63	0.02	0.01
14	Sr _{0.1} Ba _{0.9} TiO ₃	0.11	0.70	0.65	0.05	0.03
15	TiO ₂ + BaTiO ₃	0.12	0.71	0.63	0.07	0.02
16	V _{0.01} Ti _{0.99} O ₃ + BaTiO ₃	0.13	0.70	0.63	0.08	0.03
比較例1	SnO ₂	0.02	0.08	0.19	0.20	0.35
2	TiO ₂	0.008	0.09	0.08	0.30	0.28
3	TiO ₂	0.55	0.05	0.07	0.03	0.10

実施例 17

自動車排ガス中の NO_x 濃度を実施例1～16及び比較例1の NO_x ガス検知器及びケミルミネッセンス式 NO_x 計を用いて分析した。この際採用したエンジンの運転条件は、回転数が1500 rpm, A/F が13～20の範囲であった。各検知器の分析値を比較した結果、ケミルミネッセンス式 NO_x 計の分析値と実施例1～16の含チタン酸化物を用いた検知器の分析値はよく一致しており、かかる検知器は、排ガス中の O_2 , CO , HC 等の交雑ガスの濃度の変化の影響をうけず、 NO_x ガスを高濃度まで精度よく検知できることがわかった。一方、比較例1の SnO_2 を用いた検知器の分析値はケミルミネッセンス式 NO_x 計の NO_x 濃度分析値とは大きく異なった値を示した。

及び C_3H_8 50 ppmを含む雰囲気中での抵抗 R_1 と、 O_2 5%, NO 500 ppm及び C_3H_8 5000 ppmを含む雰囲気中での抵抗 R_2 との比、 $\log(R_2/R_1)$ で表した。

上記 $\log(R_2/R_1)$ で表される値は、大きいほどそのガスに対する感度が高いといえる。

実施例 18

TiCl_4 水溶液に硫酸アンモニウム水溶液、アンモニアを加え、生成した沈澱を濾過、洗浄後、空气中で900°Cにて1hr. 焼成した。得られた焼成粉体をキャビティ内に入れ、その両端にPt電極を埋設した後、圧縮成形し、第1図に示す形状のチップ状とした。次いで、このチップ状成形体を空气中、1200°Cで4hr. 焼成して $\text{TiO}_{2-\delta}$ の焼結体を得た。得られた焼結体の $\text{TiO}_{2-\delta}$ の δ の値は0.05であった。

上記 $\text{TiO}_{2-\delta}$ のチップを用いて第1図に示す構造の NO_x ガス検知器を構成した。尚この NO_x ガス検知器において、絶縁性基板は Al_2O_3 、ヒーターは白金を使用した。

尚、実施例18～31において、 NO 、 CO 、 H_2 、及び HC 感度はそれぞれ下記の方法により求めた。

(1) NO 感度; O_2 5%を含む雰囲気中での抵抗 R_1 と、 O_2 5%及び NO 1000 ppmを含む雰囲気中での抵抗 R_2 との比 $\log(R_2/R_1)$ で表した。

(2) CO 感度; O_2 5%, NO 500 ppm及び CO 50 ppmを含む雰囲気中での抵抗 R_1 と、 O_2 5%, NO 500 ppm及び CO 5000 ppmを含む雰囲気中での抵抗 R_2 との比、 $\log(R_2/R_1)$ で表した。

(3) H_2 感度; O_2 5%, NO 500 ppm及び H_2 50 ppmを含む雰囲気中での抵抗 R_1 と、 O_2 5%, NO 500 ppm及び H_2 5000 ppmを含む雰囲気中での抵抗 R_2 との比、 $\log(R_2/R_1)$ で表した。

(4) HC 感度; O_2 5%, NO 500 ppm

このようにして得られた NO_x ガス検知器を用いて、各種ガスに対する感度を測定した。測定はヒーターにより、 NO_x ガス検知素子を500°Cに加熱した状態で所定のガス中に置いて行った。

結果を第2表に示す。

実施例 19～21

TiCl_4 水溶液に硫酸アンモニウム水溶液、アンモニアを加え、生成した沈澱を濾過、洗浄後、空气中で900°Cにて1hr. 焼成した。次いで、 H_2PtCl_6 、 H_2PdCl_4 、 $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水溶液をPt、Pd、Rhが TiO_2 に対し、それぞれ300 ppmになる様に加え、乾燥後、500°Cにて1hr. 焼成した。得られた粉体を実施例18と同様の方法でチップ状に成形した後、空气中で1200°Cにて4hr. 焼成した。このチップ状焼結体について実施例18と同様にして、各種ガスに対する感度を測定した。結果を第2表に示す。

実施例 22

実施例1で得られた $\text{TiO}_{2-\delta}$ のチップの表面

に、実施例19で得られたPt/TiO₂粉体を塗布した後、空气中で1200°Cにて1hr. 焼成した。このチップ状焼結体について実施例18と同様にして、各種ガスに対する感度を測定した。結果を第2表に示す。

実施例23～29

一般式 $A_xTi_{1-x}O_2$ (ただしAはAl, Nb, Ta, Sb, As, Ga, In, Sc, Mg及びYよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を示し、 $0 < x < 1$ である) よりなる含チタン酸化物の製造は、Aの酸化物とTiO₂とを所定のモル比で混合し、空气中で1000°Cにて1hr. 焼成することにより行つた。またBTiO₃ (BはCa, Sr, Ba, Pb, Cd, Zn及びLnよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を示す) よりなる含チタン酸化物の製造は、Bの炭酸塩とTiO₂とを所定のモル比で混合し、空气中で1200°Cにて1時間焼成することにより行つた。得られた酸化物及びこれらの混合物を実施例18と同様の方法でチップ状に成形した後、空气中で1200°Cにて4hr. 焼成して第1表に

た後、空气中で1000°Cにて1hr. 焼成した。このチップ状焼結体について実施例18と同様にして、各種ガスに対する感度を測定した。

結果を第2表に示す。

以下余白

示すチップ状焼結体を得た。得られたチップ状焼結体の表面に、実施例19で得られたPt/TiO₂粉体を塗布後、空气中で1200°Cにて1hr. 焼成した。このチップ状焼結体について実施例18と同様にして各種ガスに対する感度を測定した。結果を第2表に示す。

実施例30

NiOをTiO₂に対し、1%になるように混合し、空气中で1200°Cにて1hr. 焼成した。得られた粉体を実施例18で得られたTiO_{2-δ}のチップの表面に塗布した後、空气中で1200°Cにて1hr. 焼成した。このチップ状焼結体について実施例18と同様にして、各種ガスに対する感度を測定した。

結果を第2表に示す。

実施例31

LaCO₃をCo(CH₃COO)₂とを1:1のモル比になるように混合し、空气中で1200°Cにて1hr. 焼成した。得られた粉体を実施例18で得られたTiO_{2-δ}のチップの表面に塗布し

第 2 表

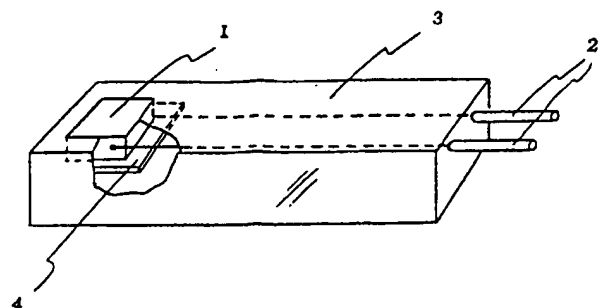
	NO _x ガス検知素子		酸 化 触 媒	各種ガスに対する感度			
	酸化物の種類	(δ)		NO感度	CO感度	H ₂ 感度	HC感度
実施例18	TiO ₂	0.05	-	1.20	0.08	0.06	0.15
19	"	0.03	Pt 300ppm	1.16	0.02	0.02	0.05
20	"	0.04	Pd "	1.17	0.03	0.02	0.06
21	"	0.03	Rh "	1.17	0.01	0.01	0.04
22	"	0.05	Pt 300ppm	1.16	0.03	0.03	0.06
23	Al _{0.5} Ti _{0.5} O ₂	0.07	"	1.25	0.01	0.02	0.02
24	Sb _{0.5} Ti _{0.5} O ₂	0.09	"	1.10	0.04	0.06	0.06
25	Al _{0.5} Sc _{0.5} Ti _{0.5} O ₂	0.08	"	1.24	0.01	0.02	0.02
26	CaTiO ₃	0.09	"	1.10	0.02	0.03	0.04
27	PbTiO ₃	0.06	"	1.14	0.02	0.02	0.03
28	Ca _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	0.09	"	1.14	0.01	0.02	0.05
29	TiO ₂ +BaTiO ₃	0.12	"	1.20	0.01	0.04	0.06
30	TiO ₂	0.05	Ni 1%	1.18	0.07	0.06	0.08
31	"	"	LaCoO ₃	1.08	0.05	0.05	0.08

4. 図面の簡単な説明

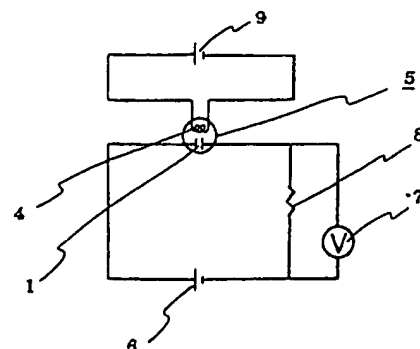
第1図は、本発明のNO_xガス検知素子をNO_xガス検知器に用いた代表的な態様を示す斜視図を、また、第2図はNO_xガス検知器を組み込んだNO_xガス測定装置の代表的な回路図を示す。

図において、1はNO_xガス検知素子、2は電極、3は絶縁性基板、4はヒーター、5はNO_xガス検知器、6は回路電源、7は電圧計、8は負荷抵抗、9はヒーター用電源を夫々示す。

第 1 図



第 2 図



特許出願人 徳山曹達株式会社

手 続 補 正 書 (方式)

平成1年10月/7 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 特願平1-148423号
2. 発明の名称 NOxガス検知素子
3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住 所 山口県徳山市御影町1番1号

名 称 (318)徳山曹達株式会社

代表者 辻 薫



4. 補正命令の日付 平成1年9月11日
- 同 発送日 平成1年9月26日

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書第6～8頁を別紙の6～8頁、明細書第
13～17頁を別紙13～16頁のとおりに訂正
する。(浄書訂正(内容に変更なし))



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.